

THIN-FILM POLYCRYSTALLINE SILICON, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME AND SILICON PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

Publication number: JP2002175983

Publication date: 2002-06-21

Inventor: MIYAHARA HIROOMI; MORITA SHOJI; HORIE TETSUHIRO

Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD

Classification:

- international: C23C14/06; C23C14/14; C23C16/42; H01L21/20; H01L21/203; H01L21/205; H01L31/04; C23C14/06; C23C14/14; C23C16/42; H01L21/02; H01L31/04; (IPC1-7): H01L21/20; C23C14/06; C23C14/14; C23C16/42; H01L21/203; H01L21/205; H01L31/04

- European:

Application number: JP20000370376 20001205

Priority number(s): JP20000370376 20001205

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002175983

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin-film polycrystalline silicon, with which a film can be formed uniformly on a large-area substrate and which has high crystallization rate, contains silicon crystals in a large grain size and is satisfactory in photoelectric converting properties, and to provide a method of manufacturing the same and a silicon photoelectric converter. SOLUTION: A material containing aluminium and a material containing silicon are allowed to act on the surface of a substrate, substantially at the same time in activated state, so that an Al-Si mixture film is formed on the substrate, and at least a part of the film is crystallized by a prescribed thermal treatment.

.....
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[Claim(s)]

[Claim 1]Thin film polycrystalline silicon which is the aluminum-Si film mixture formed on a substrate by making a raw material containing aluminum and a raw material containing silicon act on the surface of a substrate simultaneously substantially by an activated state, and is characterized by at least a part being crystallized by predetermined heat treatment.

[Claim 2]Said aluminum-Si film mixture is formed by physical vapor deposition which uses aluminum and silicon as a deposition material, The thin film polycrystalline silicon according to claim 1 having the silicon crystallized by more than pentatomic %'s containing aluminum below 50 atom %, and heating said aluminum-Si film mixture during membrane formation in a not less than 150 ** temperature region 500 ** or less.

[Claim 3]Said aluminum-Si film mixture is formed by physical vapor deposition which uses aluminum and silicon as a deposition material, The thin film polycrystalline silicon according to claim 1 having the silicon crystallized by more than pentatomic %'s containing aluminum below 50 atom %, and heating said aluminum-Si film mixture after membrane formation in a not less than 150 ** temperature region 500 ** or less.

[Claim 4]Said aluminum-Si film mixture is formed by chemical vapor deposition using material gas containing aluminum and material gas containing silicon, The thin film polycrystalline silicon according to claim 1 having the silicon crystallized by more than pentatomic %'s containing aluminum below 50 atom %, and heating said aluminum-Si film mixture during membrane formation in a not less than 150 ** temperature region 500 ** or less.

[Claim 5]Said aluminum-Si film mixture is formed by chemical vapor deposition using material gas containing aluminum and material gas containing silicon, The thin film polycrystalline silicon according to claim 1 having the silicon crystallized by more than pentatomic %'s containing aluminum below 50 atom %, and heating said aluminum-Si film mixture after membrane formation in a not less than 150 ** temperature region 500 ** or less.

[Claim 6]Thin film polycrystalline silicon of any 1 statement of the claims 1 thru/or 5 removing aluminum which deposited on the surface of said aluminum-Si film mixture by etching.

[Claim 7]Thin film polycrystalline silicon of any 1 statement of the claims 1 thru/or 6 having the aluminum-Si film mixture which has said crystalline substance as the 1st layer (crystal-nucleus layer), and having the silicon thin film formed as the 2nd layer on it.

[Claim 8]The thin film polycrystalline silicon according to claim 7 which said 1st layer (crystal-nucleus layer) has the thickness in the not less than 10-nm range of 1000 nm or less, and is characterized by a volume crystallization rate being not less than 70%.

[Claim 9]Thin film polycrystalline silicon of any 1 statement of the claims 1 thru/or 5 which Al content of more than 10^{18} individual cm^{-3} is below 10^{21} individual cm^{-3} , and are characterized by showing a p type semiconductor characteristic.

[Claim 10]While making a raw material containing aluminum and a raw material containing silicon act on the surface of a substrate simultaneously substantially by an activated state and forming aluminum-Si film mixture, A manufacturing method of thin film polycrystalline silicon performing predetermined heat treatment during membrane formation of this aluminum-Si film mixture, or after membrane formation, and crystallizing the part at least.

[Claim 11]An aluminum material and a silicon raw material are made to act on the surface of a substrate simultaneously with physical vapor deposition using aluminum and silicon as a deposition material, The manufacturing method according to claim 10 forming on a substrate aluminum-Si film mixture as for which below 50 atom % carries out [more than pentatomic %] Al content, heating in a not less than 150 ** temperature region 500 ** or less while forming this aluminum-Si film mixture, and crystallizing silicon.

[Claim 12]An aluminum material and a silicon raw material are made to act on the surface of a substrate simultaneously with physical vapor deposition using aluminum and silicon as a deposition material, The manufacturing method according to claim 10 forming on a substrate aluminum-Si film mixture as for which below 50 atom % carries out [more than pentatomic %] Al content, heating in a not less than 150 ** temperature region 500 ** or less after forming this aluminum-Si film mixture, and crystallizing silicon.

[Claim 13]An aluminum material and a silicon raw material are made to act on the surface of a substrate simultaneously with chemical vapor deposition using material gas containing aluminum and material gas containing silicon, The manufacturing method according to claim 10 forming on a substrate aluminum-Si film mixture as for which below 50 atom % carries out [more than pentatomic %] Al content, heating in a not less than 150 ** temperature region 500 ** or less while forming this aluminum-Si film mixture, and crystallizing silicon.

[Claim 14]An aluminum material and a silicon raw material are made to act on the surface of a substrate simultaneously with chemical vapor deposition using material gas containing aluminum and material gas containing silicon, The manufacturing method according to claim 10 forming on a substrate aluminum-Si film mixture as for which below 50 atom % carries out [more than pentatomic %] Al content, heating in a not less than 150 ** temperature region 500 ** or less after forming this aluminum-Si film mixture, and crystallizing silicon.

[Claim 15]A manufacturing method of any 1 statement of the claims 10 thru/or 14 removing aluminum which deposited on the surface of said aluminum-Si film mixture by

etching.

[Claim 16]A manufacturing method of any 1 statement of the claims 10 thru/or 15 characterized by forming a silicon thin film as the 2nd layer on it after forming aluminum-Si film mixture which has said crystalline substance as the 1st layer (crystal-nucleus layer).

[Claim 17]A manufacturing method of any 1 statement of the claims 10 thru/or 16 which Al content of more than 10^{18} individual cm^{-3} is below 10^{21} individual cm^{-3} , and are characterized by showing a p type semiconductor characteristic.

[Claim 18]Membranes are formed on a substrate by making a raw material containing aluminum and a raw material containing silicon act on the surface of a substrate simultaneously substantially by an activated state, A silicon system optoelectric transducer, wherein it has the aluminum-Si film mixture in which at least a part was crystallized by predetermined heat treatment in a photoelectric conversion functional division and thickness of this aluminum-Si film mixture is in the 0.5-micrometer or more range of 10 micrometers or less.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method and silicon system optoelectric transducer of thin film polycrystalline silicon and thin film polycrystalline silicon.

[0002]

[Description of the Prior Art]An amorphous silicon film can be formed on cheap substrates, such as glass, metal, or a plastic, at low temperature 200 °C or less, and since membrane formation of a large area is possible, taking advantage of this feature, low cost-ization at the time of the mass production in an amorphous silicon system solar cell is expected.

[0003]However, if an amorphous silicon system solar cell is irradiated, a defect will occur in i layer which is a photoelectric conversion layer, and photoelectric conversion efficiency has been a serious obstacle on utilization of the photodegradation phenomenon of falling about 30 percent from ten percent as compared with the initial state. Since it is not thoroughly solved in spite of doing various researches about the mechanism of the photodegradation phenomenon, the actual condition is that radical solution is not established, either.

[0004]On the other hand, the trial which uses microcrystal silicon instead of amorphous silicon as an i type photoelectric conversion layer is reported in recent years (J. Meier et al., Mat. Res. Soc.Symp. Proc. Vol.420. P3 (1996)). According to this, the pin type optoelectric transducer is formed with the high frequency plasma CVD method using the power supply of the VHF band with a frequency of 110 MHz, and it is reported that it is

not accompanied by a photodegradation phenomenon like amorphous silicon. The photovoltaic cell using microcrystal silicon as a photoelectric conversion layer, Since the peak of a spectral sensitivity spectrum exists in the long wavelength side as compared with the photovoltaic cell using amorphous silicon, the photovoltaic cell of the lamination type which uses amorphous silicon as a top cell and makes microcrystal silicon the photoelectric conversion layer of a bottom product cell, and what is called tandem-izing are also possible.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]There is the strong point in which membrane formation by the plasma CVD method of the same composition as usual is fundamentally possible for the photovoltaic cell using microcrystal silicon, and it is not accompanied by a photodegradation phenomenon.

[0006]In order to promote micro crystallite-ization, it is indispensable to generate a high-density hydrogen radical, to carry out the termination of the dangling bond of a growth surface, and to promote the radical surface diffusion which participates in membrane formation. the power supply whose frequency is higher than the frequency of 13.56 MHz used for membrane formation of the conventional amorphous silicon in order to generate high density plasma -- it is necessary to use the ultrahigh frequency belt (VHF) frequency of a 100-MHz level desirably However, in the conventional parallel plate type plasma CVD method, since the distribution of voltage in a discharge electrode becomes large rapidly with increase of discharge frequency and the local unevenness of plasma is produced, there is a problem that membrane formation of the uniform microcrystal silicon to a large area substrate becomes very difficult.

[0007]Since it is smaller than the optical absorption coefficient of amorphous silicon, in order to absorb light sufficient as a photovoltaic cell, a not less than 5-micrometer photoelectric conversion layer is [not less than 2 micrometers of thickness] desirably required for the optical absorption coefficient of microcrystal silicon at least. Therefore, in order to maintain productivity equivalent to the photovoltaic cell of an amorphous silicon system, it is necessary to increase the membrane formation speed of a photoelectric conversion layer. In order to carry out high speed film formation of the microcrystal silicon, while raising forming temperature, it is necessary to make high high-frequency power which generates plasma. In the photovoltaic cell which uses for a photoelectric conversion layer the microcrystal silicon which forms membranes on such conditions, there is a problem that Lynn (or boron) which is a doping element is spread in a photoelectric conversion layer, and the characteristic as an intrinsic semiconductor falls from the n layer (or p layer) of a ground during photoelectric conversion layer membrane formation.

[0008]If high-frequency power at the time of photoelectric conversion layer membrane formation is made high, in order that the crystal nucleus of a large number generated in the initial stage of membrane formation since it was a film formation condition with high karyogenesis density may interfere mutually in process of growth and may check grain growth, the microcrystal silicon of a crystal grain detailed as a result is formed. The

photoelectric transfer characteristic is insufficient because of the influence of the grain boundary where many photovoltaic cells using the microcrystal silicon of the detailed crystal grain as a photoelectric conversion layer exist.

[0009]By the way, in the photovoltaic cell using microcrystal silicon as a photoelectric conversion layer, many grain boundaries exist as compared with the photovoltaic cell which uses bulk system silicon, such as single crystal silicon or cast silicon. Since the local distortion the defect of the grain boundary or near the grain boundary becomes the cause of reducing the performance traverse of a career, the career diffusion length in microcrystal silicon is smaller than bulk system silicon. For this reason, the photovoltaic cell using microcrystal silicon has the problem that sufficient photoelectric transfer characteristic is not acquired as compared with bulk system silicon. When karyogenesis density forms microcrystal silicon especially on the conditions which become high, in order that the crystal nucleus of a large number generated in the initial stage of membrane formation may interfere mutually in process of growth and may check grain growth, the microcrystal silicon of a crystal grain detailed as a result is formed. The photovoltaic cell of the characteristic using the microcrystal silicon of the detailed crystal grain as a photoelectric conversion layer is insufficient because of the influence of the grain boundary.

[0010]This invention was made in order to solve an aforementioned problem, and it is ****. The uniform membrane formation through which it passes is possible for the purpose, and it is providing the manufacturing method and silicon system optoelectric transducer of thin film polycrystalline silicon and thin film polycrystalline silicon excellent in the photoelectric transfer characteristic which has a silicon crystal of a large diameter by a high crystallization rate.

[0011]

[Means for Solving the Problem]Thin film polycrystalline silicon concerning this invention is the aluminum-Si film mixture formed on a substrate by making a raw material containing aluminum and a raw material containing silicon act on the surface of a substrate simultaneously substantially by an activated state, At least a part is crystallized by predetermined heat treatment.

[0012]A manufacturing method of thin film polycrystalline silicon concerning this invention, While making a raw material containing aluminum and a raw material containing silicon act on the surface of a substrate simultaneously substantially by an activated state and forming aluminum-Si film mixture, predetermined heat treatment is performed during membrane formation of this aluminum-Si film mixture, or after membrane formation, and the part is crystallized at least.

[0013]It is preferred to heat simultaneously in a not less than 150 ** temperature region 500 ** or less during membrane formation of the above-mentioned aluminum-Si film mixture or after membrane formation. By heat treatment which carries out synchronization to such membrane formation, crystallinity is high and a thin-film-

polycrystalline-silicon film of a large diameter is obtained. In manufacture of a semiconductor device which cannot carry out simultaneous heating during membrane formation, it is desirable to heat aluminum-Si film mixture in the above-mentioned temperature region after membrane formation.

[0014]It has the strong point by which a membrane formation process is simplified by heating simultaneously with especially membrane formation.

[0015]Since crystallization of silicon in AlSi film mixture in an amorphous state would not fully be promoted when cooking temperature was less than 150 **, the lower limit was 150 **. On the other hand, since a manufacturing cost would become high since it becomes impossible to use cheap substrates, such as glass, and a problem would be economically produced if cooking temperature exceeds 500 **, the upper limit was 500 **.

[0016]As for the above-mentioned aluminum-Si film mixture, it is preferred that membranes are formed by physical vapor deposition or chemical vapor deposition which uses aluminum and silicon for a raw material, and more than pentatomic % contains aluminum below 50 atom %. Since a crystallization rate of silicon crystallization by heating fell when Al content was less than pentatomic %, the lower limit was made into pentatomic %. On the other hand, since forming components become difficult to adhere to a substrate face, condensed in the shape of spots (island shape) and did not become a film when Al content exceeded 50 atom %, the upper limit was made into 50 atom %.

[0017]Here, physical vapor deposition means a method by which adhesion accumulation of the forming components (aluminum and Si) is carried out by mainly physical applied force to the surface of a substrate. There are a sputtering technique, a vacuum deposition method, the ion plating method, etc. in physical vapor deposition. Chemical vapor deposition means a method by which adhesion accumulation of the forming components (aluminum and Si) is carried out by mainly chemical reaction power to the surface of a substrate. There are plasma CVD method, a heat CVD method, an optical CVD method, the MOCVD method, the reactant ion plating method, etc. in chemical vapor deposition.

[0018]A reserve composite supply method is shown in drawing 1 (a), and an individual supply method is shown in drawing 1 (b). In a preliminary mixing method, the mixed deposition material 108 which mixed silicon with aluminum beforehand is set to Haas 107. The substrate 101 is set to the substrate holder 105, and it is installed so that the heater 106 may be contacted. What is necessary is just the material which can be equal to heating with a glass substrate, a metal plate, a plastic, a semiconductor, etc. as a substrate. Then, evacuation of the inside of an evaporation apparatus is carried out. By irradiating with and heating the electron beam 114 to the mixed deposition material 108, the mixed vapor 111 containing aluminum and silicon is generated, and when this adheres to the substrate 101, the aluminum-Si film mixture 103 is formed. As for the mixed deposition material 108, if silicon is set to 1.5-35 to the aluminum 1, more than above-mentioned pentatomic % can make content of aluminum in the aluminum-Si film mixture 103 50 atom %. In an individual supply method, the vacuum-plating-of-aluminium material 109 and the silicon deposition material 110 are independently set to Haas 107 who provided

two, and the aluminum-Si film mixture 103 is formed by irradiating with and heating the electron beam 114 to each. What is necessary is to measure an independent evaporation rate of aluminum and silicon beforehand, to take this ratio as an index, and just to control an evaporation rate of each deposition material. If an evaporation rate of aluminum is set to 1 and an evaporation rate of silicon will be set to 1 to 9 as a ratio of an evaporation rate, more than above-mentioned pentatomic % can make content of aluminum in the aluminum-Si film mixture 103 into 50 atom %. Thus, the mixture ratio in the aluminum-Si film mixture 103 is controllable with high precision by vapor-depositing aluminum and silicon independently.

[0019]At this time, resistance heating or induction heating which used a boat instead of may be used for heating of the mixed deposition material 108. [an electron beam heating]

[0020]Substrate heating may be performed from the heater 106 simultaneously [with vacuum evaporation of the aluminum-Si film mixture 103] as mentioned above, and it may heat after vacuum evaporation.

[0021]A process of heating after forming membranes from the process S1 of drawing 2 to S3 is shown. The process S1 shows the aluminum-Si film mixture 103 formed on the substrate 101. At the process S2, this substrate 101 and the aluminum-Si film mixture 103 are installed on a heating heater, and it heats with not less than 150 °C the cooking temperature at 500 °C or less. It is preferred to perform heating in a vacuum or inactive gas. Although cooking time suitable for crystallization of silicon changes with cooking temperature, cooking time can be shortened by making cooking temperature high. With heating of the process S2, crystallization of silicon progresses in the aluminum-Si film mixture 103, and the surface deposit aluminum 104 deposits simultaneously (process S3). In heating simultaneously with vacuum evaporation, these processes advance simultaneously with membrane formation of the aluminum-Si film mixture 103.

[0022]It is preferred to remove aluminum which deposited on the surface of aluminum-Si film mixture after heat treatment by etching, as shown in S5 from process S4 of drawing 2. Surface deposit aluminum is because a rate of photoelectric conversion of aluminum-Si film mixture is reduced, and is because it cannot be made to laminate maintaining high crystallinity when forming a silicone film further on aluminum-Si film mixture. Etching may be any of the dry etching method and the wet etching method. In the case of the dry etching method, it is desirable to use reactive ion etching. In the case of the wet etching method, it is preferred to use a three-sort mixing acid solution which carried out dilution mixing of an etching reagent, for example, phosphoric acid, containing phosphoric acid, nitric acid, and the acetic acid to water. It depends for thickness of surface deposit aluminum to an aluminum content and thickness of aluminum-Si film mixture strongly. Usually, since thickness of surface deposit aluminum becomes thicker, so that an aluminum content increases, and as thickness of aluminum-Si film mixture becomes thick, the etching removal effect of this shows up notably.

[0023]The above process enables it to crystallize silicon at low temperature comparatively, and crystallinity can obtain thin film polycrystalline silicon of a large diameter by low cost highly.

[0024]A method for film deposition by a sputtering technique is shown in drawing 3. A reserve composite supply method is shown in (a) of drawing 3, and an individual supply method is shown in (b) of drawing 3.

[0025]In a preliminary mixing method, the aluminum / silicon mixing target 208 which mixed silicon with aluminum beforehand are set on RF electrode 211. The substrate 101 is set to the substrate holder 205, and it is installed so that the heater 206 may be contacted. What is necessary is just the material which can be equal to heating with a glass substrate, a metal plate, a plastic, a semiconductor, etc. as a substrate. Then, evacuation of the inside of a sputter device is carried out. Subsequently, argon gas is introduced in a high frequency sputter device from a gas inlet. High-frequency power is supplied to RF electrode 211 from the power supply 213 through the capacitor 212, and the argon plasma 207 is generated. Argon ion in the argon plasma 207 is accelerated in the target 208 direction, By carrying out the weld slag of the target 208, aluminum and silicon are spread in the argon plasma 207, and when this plasma 207 touches the surface of the substrate 101, the aluminum-Si film mixture 103 is formed. If aluminum in aluminum / silicon mixing target 208 and the mixture ratio of silicon are adjusted, more than above-mentioned pentatomic % can make content of aluminum in the aluminum-Si film mixture 103 into 50 atom %. In an individual supply method, the aluminum target 209 and the silicon target 210 are independently set to RF electrode 211 provided two, The aluminum-Si film mixture 103 is formed by supplying high-frequency power to each from the power supply 213 through the capacitor 212, and generating the argon plasma 207. At this time, more than above-mentioned pentatomic % can make content of aluminum in the aluminum-Si film mixture 103 into 50 atom % to setting the aluminum target side to one for high-frequency power supplied from the power supply 213 by making the silicon target side into ranges from 0.8 to 8.

[0026]At this time, even if a high frequency sputtering technique may be used for a sputtering technique and it uses a direct-current sputtering technique, the same membrane formation is possible.

[0027]It is also possible to perform heating under membrane formation and after membrane formation and etching of surface deposit aluminum like above-mentioned vacuum deposition.

[0028]Plasma CVD method in chemical vapor deposition is shown in drawing 4. The substrate 101 is set to the substrate holder 305, and it is installed so that the heater 306 may be contacted. What is necessary is just the material which can be equal to heating with a glass substrate, a metal plate, a plastic, a semiconductor, etc. as a substrate. Then, evacuation of the inside of a chemical vapor deposition system is carried out. Subsequently, aluminum material gas and silicon raw material gas are introduced from a gas inlet. It is also possible to double and introduce hydrogen into these mixed gas.

Although it is generally preferred to use organic system gas, such as aluminum(C_2H_5)₃ and aluminum(CH_3)₃, as for source gas used as an aluminum material, An aluminium chloride (AlCl_3) and inorganic system gas like AlH_3 can also be used. It is preferred to use silicon hydride gas and chlorination gaseous silicon, for example, Silang and a disilane, for source gas used as a silicon raw material. As for flow rate of silicon raw material gas to aluminum material gas, it is preferred to use 50 to 99% of range. Although a pressure in particular in a device is not specified, plasma needs to consider it as conditions generated uniformly. For example, it is preferred to use 10 or less Torr of 5 or more mTorr in high frequency plasma CVD method. High-frequency power is supplied to RF electrode 308 from the power supply 310 through the capacitor 309, and the plasma 307 is generated. When this plasma 307 touches the surface of the substrate 101, the aluminum-Si film mixture 103 is formed. If the mixture ratio of aluminum material gas and silicon raw material gas is adjusted, more than above-mentioned pentatomic % can make content of aluminum in the aluminum-Si film mixture 103 into 50 atom %.

[0029]Although a capacitive coupling type high frequency plasma process was used for generating of the plasma 307 at this time, an inductive-coupling type plasma process, an electron-beam-excitation plasma process, a electron cyclotron resonance plasma process, a direct-current-plasma method, etc. may be used.

[0030]It is also possible to perform heating under membrane formation and after membrane formation and etching of surface deposit aluminum like above-mentioned vacuum deposition.

[0031]A mimetic diagram of a silicon system optoelectric transducer is shown in drawing 5. A silicon system optoelectric transducer concerning this invention is an optoelectric transducer which has the thin-film-polycrystalline-silicon layer formed on a substrate by making a raw material containing aluminum and a raw material containing silicon act on the surface of a substrate simultaneously substantially by an activated state, Thickness is in the 0.5-micrometer or more range of 10 micrometers or less.

[0032]It is preferred to have the aluminum-Si film mixture which has a crystalline substance as the 1st layer (crystal-nucleus layer), and to have the silicon thin film formed as the 2nd layer on it. In this case, the 1st layer (crystal-nucleus layer) has that thickness in the not less than 10-nm range of 1000 nm or less, and it is preferred that a volume crystallization rate is not less than 70%. Since it stopped having functioned as thickness of the 1st layer being less than 10 nm as a p type semiconductor layer, the lower limit was 10 nm. On the other hand, since the 1st layer did not have a merit even if it made it thicker as a p layer of the pin junctions than i layer, upper limit of thickness was 1000 nm.

[0033]Al content of more than 10^{18} is below 10^{21} individual cm^{-3} , and, as for the above-mentioned aluminum-Si film mixture, it is preferred that a p type semiconductor characteristic is shown. Since it stopped having shown the operating characteristic of a p-type semiconductor when Al content was less than 10^{18} individual cm^{-3} , the lower limit was made into 10^{18} individual cm^{-3} . On the other hand, since a defect in a film would

increase and a function of electrical conduction would fall if Al content exceeds 10^{21} individual cm^{-3} , the upper limit was made into 10^{21} individual cm^{-3} .

[0034]As for thickness of an optoelectric transducer, it is preferred to consider it as the 0.5-micrometer or more range of 10 micrometers or less. Since optical absorption in a photoelectric conversion layer became small and generation efficiency fell when thickness was less than 0.5 micrometer, the lower limit was 0.5 micrometer. On the other hand, since membrane formation took time and a manufacturing cost had a fault which becomes high when thickness exceeded 10 micrometers, upper limit was 10 micrometers.

[0035]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, various desirable embodiments of this invention are described with reference to an attached drawing.

[0036](Example 1; vacuum deposition method) Example 1 is described, referring to drawing 1 and drawing 2. In this example 1, thin film polycrystalline silicon was formed on the silicon substrate using the vacuum deposition method. In Example 1, the reserve composite supply method ((a) of drawing 1) was used.

[0037]The 1.1-mm-thick glass substrate 101 was set to the substrate holder 105 of a vacuum evaporator, and it installed so that the heater 106 might be contacted. The mixed deposition material 108 of aluminum and silicon was set to Haas 107. In this example, the mixture ratio of aluminum of the mixed deposition material 108 was made into 50 % of the weight from 0 % of the weight. Then, the preliminary exhaust air of the inside of a vacuum evaporator was carried out below at 10^{-6} Torr. The mixed deposition material 108 after evacuation and in Haas 107 was irradiated with the electron beam 114, the deposition material 108 was heated, and the aluminum-Si film mixture 103 was formed on the surface of the substrate 101. In this example, heating of a substrate was not performed during membrane formation. The substrate 101 was taken out from the vacuum after membrane formation. The range of the thickness of the aluminum-Si film mixture 103 was 440 to 6500 nm. When the aluminum mixture ratio in aluminum-Si film mixture was measured by secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy, it was from 0atom% to 21atom%.

[0038]In order to heat-treat the aluminum-Si film mixture 103 furthermore, the substrate 101 was installed so that the heating heater 115 in vacuum devices might be contacted. Evacuation of the inside of vacuum devices was carried out, and the degree of vacuum was made below into 1×10^{-8} Torr. The substrate was heated from 150 ** to 375 ** with the heating heater 115. Cooking time was carried out to from 5 minutes to 60 minutes. The silicon in the aluminum-Si film mixture 103 on the substrate 101 was crystallized by this heat-treatment, and the thin-film-polycrystalline-silicon film 102 was formed. The surface deposit aluminum 104 deposited and the layered product 100 was formed (drawing 2: processes S1-S3).

[0039]Then, it etched in order to remove the aluminum 104 which deposited on the thin film polycrystalline silicon 102. It etched by dipping the layered product 100 in the mixed solution of phosphoric acid, nitric acid, acetic acid, and pure water which were

heated at 50 **, phosphoric acid: -- nitric acid: -- acetic acid: -- it mixed at a rate of pure water =16:1:1:2. After etching, when pure water washing of the layered product 100 is pulled up and carried out and it was dried from the solution, the layered product 100 to which only the thin film polycrystalline silicon 102 exists on the substrate 101 was obtained (drawing 2: process S4-S5).

[0040]The relation between the cooking temperature of the aluminum-Si film mixture 103 and the Raman ratio is shown in drawing 7, and the relation between the cooking time of the aluminum-Si film mixture 103 and the Raman ratio is shown for the relation between the mixture ratio of aluminum in the aluminum-Si film mixture 103, and the Raman ratio in drawing 6 at drawing 8, respectively. Here, the Raman ratio says the ratio of the signal strength of 480 cm⁻¹ to the signal strength of 520 cm⁻¹ at the time of carrying out Raman scattering spectrometry of the thin-film-polycrystalline-silicon film 102, and shows the crystallization rate of the thin-film-polycrystalline-silicon film 102. As a result of carrying out section transmission electron microscopic observation of the thin-film-polycrystalline-silicon film 102, the particle diameter of the crystal of the silicon in a silicone film was about 500-nm thing.

[0041](Example 2; sputtering technique) Example 2 is described, referring to drawing 3 (a) and drawing 2 next.

[0042]aluminum-Si film mixture was formed in this example 2, performing substrate heating during membrane formation using a sputtering technique.

[0043]The aluminum-Si mixing target 208 was installed on RF electrode 211. In this example, the aluminum mixture ratio in the aluminum-Si mixing target 208 used the thing of 6atom%, 20atom%, and 35 atom %. The substrate 101 used the glass substrate. The substrate 101 was set to the substrate holder 205, and it was installed so that the heater 206 might be contacted. The preliminary exhaust air of the inside of a high frequency sputter device was carried out before membrane formation below at 3×10^{-6} Torr.

[0044]Subsequently, argon gas was introduced in the chamber of a high frequency sputter device from the gas inlet. Chamber internal pressure was adjusted to 0.75×10^{-3} Torr. High-frequency power was supplied to RF electrode 211 from the power supply 213 through the capacitor 212, and the argon plasma 207 was generated. Thereby, the weld slag of the silicon was carried out to aluminum from the aluminum-Si mixing target 208, and the aluminum-Si film mixture 103 was formed on the substrate 101 surface. Membrane formation was performed heating a substrate at 375 ** from the heater 206.

[0045]Aluminum and silicon in a film reacted simultaneously with membrane formation by this heat-treatment, and crystallization of silicon advanced. While the thin film polycrystalline silicon 102 was formed in the substrate 101 side with advance of silicon crystallization, the aluminum 104 deposited in the surface side and the layered product 100 was formed (drawing 2: process S3).

[0046]The layered product 100 was taken out from the sputter device after membrane formation, it etched until all the surface deposit aluminum 104 was removed, and the thin film polycrystalline silicon 102 was exposed on the surface of the layered product 100. Etching was performed by the same method as Example 1. The layered product 100 100 in which the deposit aluminum 104 does not exist by this, i.e., the layered product to which only the thin film polycrystalline silicon 102 exists on the substrate 101, was obtained (drawing 2: process S4-S5).

[0047]Correlation of the aluminum mixture ratio in the target 208 and the Raman ratio of the thin-film-polycrystalline-silicon film 102 is shown in drawing 10. The silicon particle diameter of the thin-film-polycrystalline-silicon film 102 was about 500 nm.

[0048]Thus, according to this example, it became possible to crystallize silicon in a low temperature region, and crystallinity was able to obtain the thin film polycrystalline silicon of the large diameter by low cost highly.

[0049]Although substrate-heating processing was simultaneously performed during aluminum-Si membrane formation by the sputtering technique in this example, the same result was obtained even if heat-treated after membrane formation.

[0050](Example 3; plasma CVD method) Example 3 is described, referring to drawing 4 and drawing 2.

[0051]This example shows the example which heat-treated aluminum-Si film mixture simultaneously during membrane formation by plasma CVD method. The substrate 101 was held by the substrate holder 305, it installed so that the heater 306 for substrate heating might be contacted, and the inside of the chamber of an RF plasma CVD system was exhausted to the 5×10^{-7} Torr grade. Silang (SiH_4), hydrogen (H_2), and an aluminium chloride (AlCl_3) were used as material gas for membrane formation. The flow of Silang, hydrogen, and an aluminium chloride was controlled and supplied to 7sccm, 300sccm, and 10sccm via the massflow controller (not shown), respectively. In this example, the flow [as opposed to 1.2% and an aluminium chloride in the flow rate of Silang to hydrogen] of Silang will be 70%. The pressure in a membrane formation tub was held to 0.5Torr.

[0052]The discharge plasma 307 is generated between the heater and earth electrode 306 and RF electrode 308 which supplied high-frequency power to the electrode 308 from RF generator 310 through the capacitor 309, and installed the substrate 301. By generating the plasma 307, material gas was decomposed, active species (radical) was generated, and when this radical reaches and adhered to the surface of the substrate 101, aluminum-Si film mixture was formed. The substrate 101 was simultaneously heated at 375 ** with the heater electrode 306. Aluminum and silicon in aluminum-Si film mixture reacted by this heat-treatment, and crystallization of silicon advanced. While the thin film polycrystalline silicon 102 was formed in the substrate 101 side with advance of crystallization of silicon, the aluminum 104 deposited in the surface side (drawing 2:

processes S1-S3). Thereby, the layered product 100 was formed.

[0053]The layered product 100 was taken out from the plasma CVD device after membrane formation, and this was carried in to the etching device. Etching was performed like the example of Example 1. The layered product 100 in which the deposit aluminum 104 does not exist by this, i.e., the layered product to which only the thin film polycrystalline silicon 102 exists on the substrate 101, is obtained (drawing 2: process S4-S5).

[0054]The Raman ratio of the thin-film-polycrystalline-silicon film 102 showed 60 as a result of this example. The silicon particle diameter in the thin-film-polycrystalline-silicon film 102 was about 500 nm.

[0055]At the same time according to this example it supplies simultaneously the gas sauce having contained aluminum and the gas sauce having contained silicon in manufacture of thin film polycrystalline silicon and forms aluminum silicon film mixture with high frequency plasma CVD method, By heat-treating, it became possible to crystallize silicon and crystallinity was able to obtain the thin film polycrystalline silicon of the large diameter highly cheaply at low temperature.

[0056]Manufacture of the silicon system optoelectric transducer which has thin film polycrystalline silicon is explained referring to (manufacture of an example 4; silicon system optoelectric transducer), next drawing 5.

[0057]The thin film polycrystalline silicon produced by the method of the above-mentioned Examples 1-3 shows a p type semiconductor characteristic, in order that aluminum may 10^{-18} --- 10^{-21} -cm⁻³-mix and may act as a doping impurity. This thin film polycrystalline silicon can be used as a crystal-nucleus layer of a ground as a p layer by an optoelectric transducer. Crystallinity is high and the thin film polycrystalline silicon of a large diameter can be made to contribute to the increase and the improvement in crystal quality in the particle diameter of silicon which are formed on it by using as a crystal-nucleus layer for polycrystalline silicon formation.

[0058]This example explains the case where it uses as a crystal-nucleus layer of a ground. The transparent conducting film 402 is formed with a heat CVD method on the glass substrate 401. SnO₂ (tin oxide), ZnO (zinc oxide), ITO (indium stannic acid-ized film), etc. are used for the transparent electrode film 402. The thin film polycrystalline silicon 403 is formed by one of techniques among the above-mentioned Examples 1-3 to the transparent electrode film 402 side of the glass substrate 401 which formed the transparent electrode film 402. Here, etching removed the aluminum which deposits on the surface by heat treatment. As thickness of the thin film polycrystalline silicon 403, not less than 10-nm a thing of 1000 nm or less was used. The volume crystallization rate used not less than 70% of thing.

[0059]Subsequently, the thin-film-polycrystalline-silicon p layer 404 which has the same conductivity type as the thin film polycrystalline silicon 403 on the thin film

polycrystalline silicon 403 was formed with plasma CVD method. Material gas used diborane (B_2H_6) etc. as doping gas using Silang and hydrogen. Plasma used the capacitive coupling type high frequency plasma process.

[0060]Thus, by forming membranes on the high crystalline thin film polycrystalline silicon 403, the high crystallinity of the thin-film-polycrystalline-silicon film 102 used as a ground was able to be inherited, and the good polycrystalline silicon p layer 404 of crystal quality was able to be obtained. When the doping impurity concentration of the polycrystalline silicon p layer 404 produced makes it less than the doping impurity concentration contained in the thin film polycrystalline silicon 403, the concentration of doping gas here. The Back-Surface-Field (BSF) effect can be acquired and it is thought that it can contribute to improvement in the photoelectric conversion efficiency of an optoelectric transducer.

[0061]Furthermore, Silang and hydrogen were used for material gas with plasma CVD method, similarly after that, the polycrystalline silicon i layer 405 was used as material gas, phosphine (PH_3) etc. were used as Silang, hydrogen, and doping gas, and the polycrystalline silicon n layer 406 was formed. Since crystallinity uses the polycrystalline silicon of the large diameter for the ground which a polycrystalline silicon i layer and a polycrystalline silicon n layer form similarly highly, Furthermore crystallinity was able to obtain a high large diameter and high silicon power generation layer of crystal quality, the transparent conducting film 407 was formed on the polycrystalline silicon n layer 406, the aluminum film was formed as the metal-electrode film 408 as an extraction electrode of electric power, and the optoelectric transducer was created. Although 0.5 micrometer - about 8 micrometers were good as for the thickness of the polycrystalline silicon i layer 405, in this example, it could be 8 micrometers. Although 0.01 micrometer - about 0.5 micrometer were good as for the thickness of the polycrystalline silicon n layer 406, in this example, it could be 0.03 micrometer.

[0062]As a result, the optoelectric transducer with one about 1.5 times the conversion efficiency of this was able to be created to the photoelectron sensing element created without using the thin-film-polycrystalline-silicon film 102. Thus, it is thought that the produced optoelectric transducer was able to raise photoelectric conversion efficiency since it became possible for the crystal grain diameter of silicon to lessen the defect in a film greatly, and the career recombination in the interface of silicon crystal grains was controlled and the diffusion length of a career became long substantially.

[0063]Thus, by forming a polycrystalline silicon p layer, a polycrystalline silicon i layer, a polycrystalline silicon n layer, a transparent conducting film, and a metal-electrode film in order on thin film polycrystalline silicon according to this example, Crystallinity could obtain the silicon power generation film of the large diameter highly, and was able to produce the optoelectric transducer of high photoelectrical antipathy efficiency.

[0064]

[Effect of the Invention]According to this invention, the membrane formation which was excellent in thickness uniformity to the large area substrate is possible, and the thin film

polycrystalline silicon which has a silicon crystal of a large diameter by a high crystallization rate can be obtained. The optoelectric transducer which has the thin film polycrystalline silicon of this invention can be manufactured by low cost while it is excellent in the photoelectric transfer characteristic.

THIN-FILM POLYCRYSTALLINE SILICON, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME AND SILICON PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

Publication number: JP2002175983

Publication date: 2002-06-21

Inventor: MIYAHARA HIROOMI; MORITA SHOJI; HORIE TETSUHIRO

Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD

Classification:

- international: C23C14/06; C23C14/14; C23C16/42; H01L21/20; H01L21/203; H01L21/205; H01L31/04; C23C14/06; C23C14/14; C23C16/42; H01L21/02; H01L31/04; (IPC1-7): H01L21/20; C23C14/06; C23C14/14; C23C16/42; H01L21/203; H01L21/205; H01L31/04

- European:

Application number: JP20000370376 20001205

Priority number(s): JP20000370376 20001205

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002175983

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin-film polycrystalline silicon, with which a film can be formed uniformly on a large-area substrate and which has high crystallization rate, contains silicon crystals in a large grain size and is satisfactory in photoelectric converting properties, and to provide a method of manufacturing the same and a silicon photoelectric converter. SOLUTION: A material containing aluminium and a material containing silicon are allowed to act on the surface of a substrate, substantially at the same time in activated state, so that an Al-Si mixture film is formed on the substrate, and at least a part of the film is crystallized by a prescribed thermal treatment.

.....
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-175983
(P2002-175983A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002. 6. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 L 21/20		H 0 1 L 21/20	4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	L 4 K 0 3 0
	14/14		A 5 F 0 4 5
	16/42		5 F 0 5 1
H 0 1 L 21/203		H 0 1 L 21/203	Z 5 F 0 5 2
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-370376(P2000-370376)

(22) 出願日 平成12年12月5日 (2000. 12. 5)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 宮原 弘巨

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(72) 発明者 森田 章二

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

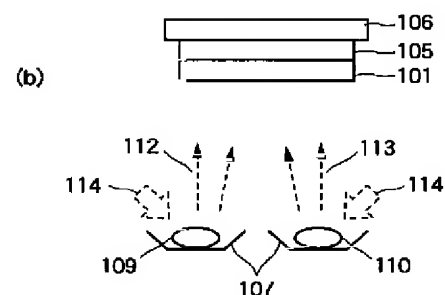
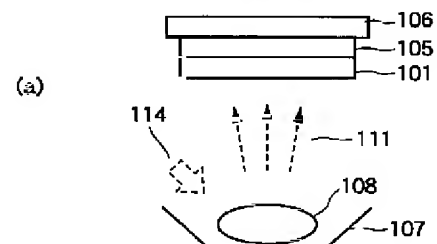
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜多結晶シリコン、薄膜多結晶シリコンの製造方法及びシリコン系光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 大面積基板への均一成膜が可能であり、高結晶化率で大粒径のシリコン結晶を有する光電変換特性に優れた薄膜多結晶シリコン、薄膜多結晶シリコンの製造方法及びシリコン系光電変換素子を提供する。

【解決手段】 アルミニウムを含む原料とシリコンを含む原料とを活性化状態で実質的に同時に基板の表面に作用させることにより基板上に成膜されたAl-Si混合膜であって、所定の熱処理により少なくとも一部が結晶化されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムを含む原料とシリコンを含む原料とを活性化状態で実質的に同時に基板の表面に作用させることにより基板上に成膜されたA1-Si混合膜であって、所定の熱処理により少なくとも一部が結晶化されていることを特徴とする薄膜多結晶シリコン。

【請求項2】 前記A1-Si混合膜は、アルミニウムおよびシリコンを蒸着材料として用いる物理蒸着法により成膜され、5原子%以上50原子%以下のA1を含有し、かつ、成膜中に150℃以上500℃以下の温度域に前記A1-Si混合膜を加熱することにより結晶化されたシリコンを有することを特徴とする請求項1記載の薄膜多結晶シリコン。

【請求項3】 前記A1-Si混合膜は、アルミニウムおよびシリコンを蒸着材料として用いる物理蒸着法により成膜され、5原子%以上50原子%以下のA1を含有し、かつ、成膜後に150℃以上500℃以下の温度域に前記A1-Si混合膜を加熱することにより結晶化されたシリコンを有することを特徴とする請求項1記載の薄膜多結晶シリコン。

【請求項4】 前記A1-Si混合膜は、アルミニウムを含む原料ガスとシリコンを含む原料ガスとを用いる化学蒸着法により成膜され、5原子%以上50原子%以下のA1を含有し、かつ、成膜中に150℃以上500℃以下の温度域に前記A1-Si混合膜を加熱することにより結晶化されたシリコンを有することを特徴とする請求項1記載の薄膜多結晶シリコン。

【請求項5】 前記A1-Si混合膜は、アルミニウムを含む原料ガスとシリコンを含む原料ガスとを用いる化学蒸着法により成膜され、5原子%以上50原子%以下のA1を含有し、かつ、成膜後に150℃以上500℃以下の温度域に前記A1-Si混合膜を加熱することにより結晶化されたシリコンを有することを特徴とする請求項1記載の薄膜多結晶シリコン。

【請求項6】 前記A1-Si混合膜の表面に析出したアルミニウムをエッチングにより除去することを特徴とする請求項1乃至5のうちのいずれか1記載の薄膜多結晶シリコン。

【請求項7】 第1の層（結晶核層）として前記結晶質を有するA1-Si混合膜を有し、その上に第2の層として成膜されたシリコン薄膜を有することを特徴とする請求項1乃至6のうちのいずれか1記載の薄膜多結晶シリコン。

【請求項8】 前記第1の層（結晶核層）は、その膜厚が10nm以上1000nm以下の範囲にあり、体積結晶化率が70%以上であることを特徴とする請求項7記載の薄膜多結晶シリコン。

【請求項9】 A1含有量が 10^{18} 個 cm^{-3} 以上 10^{21} 個 cm^{-3} 以下であり、p型の半導体特性を示すことを特徴とする請求項1乃至5のうちのいずれか1記載の薄膜

多結晶シリコン。

【請求項10】 アルミニウムを含む原料とシリコンを含む原料とを活性化状態で実質的に同時に基板の表面に作用させてA1-Si混合膜を成膜するとともに、該A1-Si混合膜の成膜中または成膜後に所定の熱処理を施して少なくともその一部を結晶化させることを特徴とする薄膜多結晶シリコンの製造方法。

【請求項11】 アルミニウムおよびシリコンを蒸着材料として用いる物理蒸着法によりアルミニウム原料およびシリコン原料を同時に基板の表面に作用させ、A1含有量を5原子%以上50原子%以下とするA1-Si混合膜を基板上に成膜し、該A1-Si混合膜を成膜中に150℃以上500℃以下の温度域に加熱し、シリコンを結晶化させることを特徴とする請求項10記載の製造方法。

【請求項12】 アルミニウムおよびシリコンを蒸着材料として用いる物理蒸着法によりアルミニウム原料およびシリコン原料を同時に基板の表面に作用させ、A1含有量を5原子%以上50原子%以下とするA1-Si混合膜を基板上に成膜し、該A1-Si混合膜を成膜後に150℃以上500℃以下の温度域に加熱し、シリコンを結晶化させることを特徴とする請求項10記載の製造方法。

【請求項13】 アルミニウムを含む原料ガスとシリコンを含む原料ガスとを用いる化学蒸着法によりアルミニウム原料およびシリコン原料を同時に基板の表面に作用させ、A1含有量を5原子%以上50原子%以下とするA1-Si混合膜を基板上に成膜し、該A1-Si混合膜を成膜中に150℃以上500℃以下の温度域に加熱し、シリコンを結晶化させることを特徴とする請求項10記載の製造方法。

【請求項14】 アルミニウムを含む原料ガスとシリコンを含む原料ガスとを用いる化学蒸着法によりアルミニウム原料およびシリコン原料を同時に基板の表面に作用させ、A1含有量を5原子%以上50原子%以下とするA1-Si混合膜を基板上に成膜し、該A1-Si混合膜を成膜後に150℃以上500℃以下の温度域に加熱し、シリコンを結晶化させることを特徴とする請求項10記載の製造方法。

【請求項15】 前記A1-Si混合膜の表面に析出したアルミニウムをエッチングにより除去することを特徴とする請求項10乃至14のうちのいずれか1記載の製造方法。

【請求項16】 第1の層（結晶核層）として前記結晶質を有するA1-Si混合膜を成膜した後に、その上に第2の層としてシリコン薄膜を成膜することを特徴とする請求項10乃至15のうちのいずれか1記載の製造方法。

【請求項17】 A1含有量が 10^{18} 個 cm^{-3} 以上 10^{21} 個 cm^{-3} 以下であり、p型の半導体特性を示すことを

特徴とする請求項10乃至16のうちのいずれか1記載の製造方法。

【請求項18】 アルミニウムを含む原料とシリコンを含む原料とを活性化状態で実質的に同時に基板の表面に作用させることにより基板上に成膜され、所定の熱処理により少なくとも一部が結晶化されたAl-Si混合膜を光電変換機能部分に有し、該Al-Si混合膜の膜厚が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲にあることを特徴とするシリコン系光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜多結晶シリコン、薄膜多結晶シリコンの製造方法及びシリコン系光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】非晶質シリコン膜は、 200°C 以下の低温でガラス、金属あるいはプラスチック等の安価な基板上に成膜することができ、かつ、大面積の成膜が可能であるため、この特徴を活かして非晶質シリコン系太陽電池における量産時の低コスト化が期待されている。

【0003】しかし、非晶質シリコン系太陽電池に光を照射すると光電変換層であるi層内に欠陥が発生し、光電変換効率が初期状態と比較して、1割から3割程度低下する光劣化現象が実用化上の大きな障害となっている。光劣化現象のメカニズムについては種々の研究が行われているにもかかわらず、完全には解明されていないため、抜本的な解決策も確立されていないのが現状である。

【0004】これに対して、近年、i型の光電変換層として非晶質シリコンの代わりに微結晶シリコンを用いる試みが報告されている(J. Meier et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 420, P3(1996))。これによると、周波数 110MHz のVHF帯の電源を用いた高周波プラズマCVD法によりp-i-n型の光電変換素子を形成しており、非晶質シリコンのような光劣化現象を伴わないと報告されている。また、光電変換層として微結晶シリコンを用いた光起電力素子は、非晶質シリコンを用いた光起電力素子と比較して、分光感度スペクトルのピークが長波長側に存在するため、非晶質シリコンをトップセル、微結晶シリコンをボトムセルの光電変換層とする積層型の光起電力素子、いわゆるタンデム化も可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】微結晶シリコンを用いた光起電力素子は、基本的に従来と同様の構成のプラズマCVD法による成膜が可能であり、かつ光劣化現象を伴わないという長所がある。

【0006】微結晶化を促進するためには、高密度の水素ラジカルを発生させ、成長表面のダングリングボンドを終端させ、成膜に関与するラジカルの表面拡散を促進

させることが不可欠である。高密度プラズマを発生させるためには、従来の非晶質シリコンの成膜に用いられてきた周波数 13.56MHz よりも周波数の高い電源、望ましくは 100MHz レベルの超高周波帯(VHF)周波数を用いる必要がある。しかし、従来の平行平板型プラズマCVD法では、放電周波数の増大とともに放電電極内の電圧分布が急激に大きくなり、プラズマの局所的不均一を生じるため、大面積基板への均一な微結晶シリコンの成膜が極めて困難になるという問題がある。

【0007】また、微結晶シリコンの光吸収係数は、非晶質シリコンの光吸収係数よりも小さいため、光起電力素子として十分な光を吸収するためには、少なくとも膜厚 $2\mu\text{m}$ 以上、望ましくは $5\mu\text{m}$ 以上の光電変換層が必要である。したがって、非晶質シリコン系の光起電力素子と同等の生産性を維持するためには、光電変換層の成膜速度を増大させる必要がある。微結晶シリコンを高速成膜するためには、成膜温度を高めるとともに、プラズマを発生させる高周波電力を高くする必要がある。このような条件で成膜する微結晶シリコンを光電変換層に用いる光起電力素子では、光電変換層成膜中に下地のn層(またはp層)から、ドーピング元素であるリン(またはボロン)が光電変換層に拡散し、真性半導体としての特性が低下するという問題がある。

【0008】また、光電変換層成膜時の高周波電力を高くすると、核発生密度が高い成膜条件であるため、成膜の初期段階で発生した多数の結晶核が成長の過程で互いに干渉し、粒成長を阻害するため、結果的には微細な結晶粒の微結晶シリコンが形成される。微細な結晶粒の微結晶シリコンを光電変換層として用いた光起電力素子は、多数存在する結晶粒界の影響のため、その光電変換特性は不十分である。

【0009】ところで、光電変換層として微結晶シリコンを用いる光起電力素子では、単結晶シリコンあるいはキャストシリコン等のバルク系シリコンを用いる光起電力素子と比較して多くの結晶粒界が存在する。結晶粒界の欠陥あるいは結晶粒界近傍の局所的歪みは、キャリアの走行性を低下させる原因となるため、微結晶シリコン内のキャリア拡散長は、バルク系シリコンよりも小さい。このため、微結晶シリコンを用いる光起電力素子は、バルク系シリコンと比較して十分な光電変換特性が得られないという問題点がある。特に、核発生密度が高くなる条件で微結晶シリコンを成膜した場合、成膜の初期段階で発生した多数の結晶核が成長の過程で互いに干渉し、粒成長を阻害するため、結果的には微細な結晶粒の微結晶シリコンが形成される。微細な結晶粒の微結晶シリコンを光電変換層として用いた光起電力素子は、結晶粒界の影響のため、その特性は不十分である。

【0010】本発明は上記課題を解決するためになされたものであって、大面積基板への均一成膜が可能であり、高結晶化率で大粒径のシリコン結晶を有する光電変

換特性に優れた薄膜多結晶シリコン、薄膜多結晶シリコンの製造方法及びシリコン系光電変換素子を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係る薄膜多結晶シリコンは、アルミニウムを含む原料とシリコンを含む原料とを活性化状態で実質的に同時に基板の表面に作用させることにより基板上に成膜されたA1-Si混合膜であって、所定の熱処理により少なくとも一部が結晶化されていることを特徴とする。

【0012】本発明に係る薄膜多結晶シリコンの製造方法は、アルミニウムを含む原料とシリコンを含む原料とを活性化状態で実質的に同時に基板の表面に作用させてA1-Si混合膜を成膜するとともに、該A1-Si混合膜の成膜中または成膜後に所定の熱処理を施して少なくともその一部を結晶化させることを特徴とする。

【0013】上記A1-Si混合膜の成膜中あるいは成膜後に150℃以上500℃以下の温度域に同時に加熱することが好ましい。このような成膜と同時進行する熱処理により、結晶性が高く、かつ大粒径の薄膜多結晶シリコン膜が得られる。なお、成膜中に同時加熱することができない半導体デバイスの製造においては、成膜後にA1-Si混合膜を上記温度域に加熱することが望ましい。

【0014】特に成膜と同時に加熱することにより成膜プロセスが簡易化される長所を有する。

【0015】加熱温度が150℃を下回ると、アモルファス状態にあるA1Si混合膜中のシリコンの結晶化が十分に促進されなくなるので、その下限値を150℃とした。一方、加熱温度が500℃を上回ると、ガラス等の安価な基板を用いることができなくなるため製造コストが高くなり経済的に問題を生ずるため、その上限値を500℃とした。

【0016】上記A1-Si混合膜は、アルミニウムおよびシリコンを原料に用いる物理蒸着法又は化学蒸着法により成膜され、5原子%以上50原子%以下のA1を含有することが好ましい。A1含有量が5原子%を下回ると、加熱によるシリコン結晶化の結晶化率が低下するので、その下限値を5原子%とした。一方、A1含有量が50原子%を上回ると、成膜成分が基板表面に付着し難くなり、斑状（島状）に凝集して膜とならないので、その上限値を50原子%とした。

【0017】ここで、物理蒸着法とは成膜成分（A1とSi）が基板の表面に対して主に物理的な作用力で付着堆積される方法のことをいう。物理蒸着法には例えばスパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法などがある。また、化学蒸着法とは成膜成分（A1とSi）が基板の表面に対して主に化学的な反応力で付着堆積される方法のことをいう。化学蒸着法には例えばプラズマCVD法、熱CVD法、光CVD法、MOCVD法、反応

性イオンプレーティング法などがある。

【0018】図1（a）に予備混合供給方式、図1

（b）に個別供給方式を示す。予備混合方式では、ハース107にあらかじめアルミニウムとシリコンを混合した混合蒸着材料108をセットする。基板101は基板ホルダ105にセットし、ヒータ106に接触するように設置する。基板としてはガラス基板、金属板、プラスチック、半導体等で加熱に耐え得ることができる材料であれば良い。その後、蒸着装置内を真空排気する。混合蒸着材料108に電子ビーム114を照射して加熱することにより、アルミニウム及びシリコンを含む混合蒸気111が生成され、これが基板101に付着することによりA1-Si混合膜103が形成される。混合蒸着材料108は、アルミニウム1に対し、シリコンを1.5～35とすれば、A1-Si混合膜103内のアルミニウムの含有量を上述の5原子%以上50原子%とすることができる。個別供給方式では、2つ設けたハース107に別々にアルミニウム蒸着材料109及びシリコン蒸着材料110をセットし、それぞれに電子ビーム114を照射して加熱することによりA1-Si混合膜103が形成される。指標として、アルミニウム及びシリコンの単独での蒸着速度を予め測定しておき、この比を取ってそれぞれの蒸着材料の蒸着速度を制御すれば良い。蒸着速度の比としては、アルミニウムの蒸着速度を1とすれば、シリコンの蒸着速度を1から9とすれば、A1-Si混合膜103内のアルミニウムの含有量を上述の5原子%以上50原子%とすることができる。このようにアルミニウムとシリコンを別々に蒸着することによりA1-Si混合膜103中の混合比を高精度に制御することができる。

【0019】このとき、混合蒸着材料108の加熱には電子ビーム加熱の代わりに、ボートを用いた抵抗加熱あるいは誘導加熱を用いても良い。

【0020】また、上述のようにA1-Si混合膜103の蒸着と同時にヒータ106より基板加熱を行っても良いし、蒸着後に加熱を行っても良い。

【0021】図2の工程S1からS3に成膜後に加熱を行う工程を示す。工程S1では基板101上に成膜されたA1-Si混合膜103を示す。工程S2で、この基板101とA1-Si混合膜103を加熱ヒータ上に設置し、150℃以上500℃以下の加熱温度で加熱する。加熱は真空中あるいは不活性ガス中で行うことが好ましい。シリコンの結晶化に適した加熱時間は加熱温度によって異なるが、加熱温度を高くすることにより加熱時間を短縮することができる。工程S2の加熱により、A1-Si混合膜103中でシリコンの結晶化が進み、同時に表面析出アルミニウム104が析出してくる（工程S3）。蒸着と同時に加熱を行う場合には、A1-Si混合膜103の成膜と同時にこれらの工程が進行する。

【0022】図2の工程S4からS5に示すように、熱処理後において、A1-Si混合膜の表面に析出したア

ルミニウムをエッチングにより除去することが好ましい。表面析出アルミニウムは、Al-Si 混合膜の光電変換率を低下させるからであり、Al-Si 混合膜上にさらにシリコン膜を成膜する際に高い結晶性を保ったまま積層させることができないからである。エッチングはドライエッチング法およびウェットエッチング法のいずれであってもよい。ドライエッチング法の場合は反応性イオンエッチングを用いることが望ましい。ウェットエッチング法の場合はリン酸を含むエッチング液、例えばリン酸、硝酸、酢酸を水に希釈混合した三種混合酸溶液を用いることが好ましい。表面析出アルミニウムの厚さは、Al-Si 混合膜のアルミニウム含有量と膜厚とに強く依存している。通常、アルミニウム含有量が増加すればするほど、また、Al-Si 混合膜の膜厚が厚くなればなるほど表面析出アルミニウムの厚さが厚くなるので、これのエッチング除去効果が顕著に現われる。

【0023】以上の工程により、比較的低温でシリコンを結晶化させることが可能となり、結晶性が高く大粒径の薄膜多結晶シリコンを低コストで得ることができる。

【0024】図3にスパッタ法による成膜方法について示す。図3の(a)に予備混合供給方式を示し、図3の(b)に個別供給方式を示す。

【0025】予備混合方式では、高周波電極211上にあらかじめアルミニウムとシリコンを混合したアルミニウム/シリコン混合ターゲット208をセットする。基板101は基板ホルダ205にセットし、ヒータ206に接触するように設置する。基板としてはガラス基板、金属板、プラスチック、半導体等で加熱に耐え得ることができる材料であれば良い。その後、スパッタ装置内を真空排気する。ついで、ガス導入口よりアルゴンガスを高周波スパッタ装置内に導入する。高周波電極211にコンデンサ212を通して電源213から高周波電力を供給し、アルゴンプラズマ207を発生させる。アルゴンプラズマ207中のアルゴンイオンがターゲット208方向に加速され、ターゲット208をスパッタすることによりアルミニウムとシリコンがアルゴンプラズマ207中に拡散し、このプラズマ207が基板101の表面に接することによりAl-Si 混合膜103が成膜される。アルミニウム/シリコン混合ターゲット208中のアルミニウムとシリコンの混合比を調整すれば、Al-Si 混合膜103内のアルミニウムの含有量を上述の5原子%以上50原子%とすることができる。個別供給方式では、2つ設けた高周波電極211に別々にアルミニウムターゲット209及びシリコンターゲット210をセットし、それぞれにコンデンサ212を通して電源213から高周波電力を供給し、アルゴンプラズマ207を発生させることにより、Al-Si 混合膜103が成膜される。このとき、電源213から供給される高周波電力をアルミニウムターゲット側を1とするのに対して、シリコンターゲット側を0.8から8までの範囲とすることによりAl-Si 混合膜103内のアルミニウムの含有量を上述の5原子%以

上50原子%とすることができる。

【0026】このとき、スパッタ法には高周波スパッタ法を用いても良いし、直流スパッタ法を用いても同様の成膜が可能である。

【0027】さらに、上述の蒸着法と同様に成膜中及び成膜後の加熱、表面析出アルミニウムのエッチングを行うことも可能である。

【0028】図4に化学蒸着法におけるプラズマCVD法を示す。基板101は基板ホルダ305にセットし、ヒータ306に接触するように設置する。基板としてはガラス基板、金属板、プラスチック、半導体等で加熱に耐え得ることができる材料であれば良い。その後、化学蒸着装置内を真空排気する。ついで、ガス導入口よりアルミニウム原料ガス、シリコン原料ガスを導入する。さらに、これらの混合ガスに水素を合わせて導入することも可能である。アルミニウム原料となるソースガスは、一般的には $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Al(CH_3)_3$ などの有機系ガスを用いることが好ましいが、塩化アルミニウム($AlCl_3$)や AlH_3 のような無機系ガスを用いることもできる。また、シリコン原料となるソースガスには水素化珪素ガス、塩素化珪素ガス、例えばシランやジシランを用いることが好ましい。アルミニウム原料ガスに対するシリコン原料ガスの流量比は50%から99%の範囲にすることが好ましい。さらに、装置内の圧力は特に規定するものではないが、プラズマが均一に発生する条件とする必要がある。例えば高周波プラズマCVD法では5mTorr以上10Torr以下にすることが好ましい。高周波電極308にコンデンサ309を通して電源310から高周波電力を供給し、プラズマ307を発生させる。このプラズマ307が基板101の表面に接することによりAl-Si 混合膜103が成膜される。アルミニウム原料ガスとシリコン原料ガスの混合比を調整すれば、Al-Si 混合膜103内のアルミニウムの含有量を上述の5原子%以上50原子%とすることができる。

【0029】このとき、プラズマ307の発生に容量結合型の高周波プラズマ法を用いたが、誘導結合型プラズマ法、電子ビーム励起プラズマ法、電子サイクロトロン共鳴プラズマ法、直流プラズマ法等を用いても良い。

【0030】さらに、上述の蒸着法と同様に成膜中及び成膜後の加熱、表面析出アルミニウムのエッチングを行うことも可能である。

【0031】図5にシリコン系光電変換素子の模式図を示す。本発明に係るシリコン系光電変換素子は、アルミニウムを含む原料とシリコンを含む原料とを活性化状態で実質的に同時に基板の表面に作用させることにより基板上に成膜された薄膜多結晶シリコン層を有する光電変換素子であり、膜厚が0.5 μ m以上10 μ m以下の範囲にあることを特徴とする。

【0032】なお、第1の層(結晶核層)として結晶質を有するAl-Si 混合膜を有し、その上に第2の層と

して成膜されたシリコン薄膜を有することが好ましい。この場合に、第1の層（結晶核層）は、その膜厚が10nm以上1000nm以下の範囲にあり、体積結晶化率が70%以上であることが好ましい。第1の層の膜厚が10nmを下回るとp型半導体層として機能しなくなるので、その下限値を10nmとした。一方、第1の層はpin接合のうちのp層としてi層よりも厚くしてもメリットがないので、膜厚の上限値を1000nmとした。

【0033】また、上記Al-Si混合膜は、Al含有量が 10^{18} 以上 10^{21} 個 cm^{-3} 以下であり、p型の半導体特性を示すことが好ましい。Al含有量が 10^{18} 個 cm^{-3} を下回ると、p型半導体の動作特性を示さなくなるので、その下限値を 10^{18} 個 cm^{-3} とした。一方、Al含有量が 10^{21} 個 cm^{-3} を上回ると、膜中の欠陥が増加し、電気伝導の機能が低下するため、その上限値を 10^{21} 個 cm^{-3} とした。

【0034】光電変換素子の膜厚は $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲とすることが好ましい。膜厚が $0.5\mu\text{m}$ を下回ると、光電変換層での光吸収が小さくなり発電効率が低下するので、その下限値を $0.5\mu\text{m}$ とした。一方、膜厚が $10\mu\text{m}$ を上回ると、成膜に時間が掛かり、製造コストが高くなる欠点を有するので、上限値を $10\mu\text{m}$ とした。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、添付の図面を参照して本発明の種々の好ましい実施の形態について説明する。

【0036】（実施例1；真空蒸着法）図1及び図2を参照しながら実施例1について説明する。本実施例1では真空蒸着法を用いてシリコン基板上に薄膜多結晶シリコンを成膜した。実施例1では予備混合供給方式（図1の（a））を用いた。

【0037】真空蒸着装置の基板ホルダ105に厚さ1.1mmのガラス基板101をセットし、ヒータ106に接触するように設置した。ハース107にはアルミニウムとシリコンの混合蒸着材料108をセットした。本実施例では混合蒸着材料108のアルミニウムの混合比は0重量%から50重量%とした。その後、真空蒸着装置内を 10^{-6} Torr以下に予備排気した。真空排気後、ハース107内の混合蒸着材料108に電子ビーム114を照射し、蒸着材料108を加熱して基板101の表面上にAl-Si混合膜103を成膜した。本実施例では、成膜中に基板の加熱は行わなかった。成膜後、基板101を真空から取り出した。Al-Si混合膜103の膜厚は440nmから6500nmの範囲であった。また、Al-Si混合膜中のアルミニウム混合比を二次イオン質量分析法及びX線光電子分光法により測定したところ、0原子%から21原子%までであった。

【0038】さらにAl-Si混合膜103を加熱処理するために、真空装置内にある加熱ヒータ115に接触する

ように基板101を設置した。真空装置内を真空排気し、真空度を 1×10^{-8} Torr以下にした。加熱ヒータ115により基板を 150°C から 375°C に加熱した。加熱時間は5分から60分までとした。この加熱処理により基板101上のAl-Si混合膜103中のシリコンは結晶化し、薄膜多結晶シリコン膜102が形成された。さらに、表面析出アルミニウム104が析出し、積層体100が形成された（図2：工程S1～S3）。

【0039】その後、薄膜多結晶シリコン102上に析出したアルミニウム104を除去するためにエッチングを行った。積層体100を 50°C に加熱したリン酸、硝酸、酢酸、純水の混合溶液に浸してエッチングを行った。リン酸：硝酸：酢酸：純水=16：1：1：2の割合で混合した。エッチング後、積層体100を溶液から引き上げ、純水洗浄し、乾燥させると、基板101上に薄膜多結晶シリコン102のみが存在する積層体100が得られた（図2：工程S4～S5）。

【0040】図6にAl-Si混合膜103中のアルミニウムの混合比とラマン比との関係を、図7にAl-Si混合膜103の加熱温度とラマン比との関係を、図8にAl-Si混合膜103の加熱時間とラマン比との関係をそれぞれ示す。ここで、ラマン比とは、薄膜多結晶シリコン膜102をラマン散乱分光測定した場合における 520cm^{-1} の信号強度に対する 480cm^{-1} の信号強度の比をいい、薄膜多結晶シリコン膜102の結晶化率を示すものである。また、薄膜多結晶シリコン膜102を断面透過電子顕微鏡観察した結果、シリコン膜中のシリコンの結晶の粒径は約500nm程度のものであった。

【0041】（実施例2；スパッタ法）次に図3（a）及び図2を参照しながら実施例2について説明する。

【0042】本実施例2ではスパッタ法を用いて成膜中に基板加熱を行いながらAl-Si混合膜を成膜した。

【0043】高周波電極211上にAl-Si混合ターゲット208を設置した。本実施例ではAl-Si混合ターゲット208中のアルミニウム混合比は6原子%、20原子%および35原子%のものを用いた。基板101はガラス基板を用いた。基板101は基板ホルダ205にセットして、ヒータ206に接触するように設置した。成膜前に高周波スパッタ装置内を 3×10^{-6} Torr以下に予備排気した。

【0044】次いで、ガス導入口よりアルゴンガスを高周波スパッタ装置のチャンバ内に導入した。チャンバ内圧は 0.75×10^{-3} Torrに調整した。高周波電極211にコンデンサ212を通して電源213から高周波電力を供給し、アルゴンプラズマ207を発生させた。これにより、Al-Si混合ターゲット208からアルミニウムとシリコンがスパッタされて基板101表面上にAl-Si混合膜103が成膜された。成膜はヒータ206より基板を 375°C に加熱しながら行った。

【0045】この加熱処理により成膜と同時に膜中のアルミニウムとシリコンとが反応し、シリコンの結晶化が

進行した。シリコン結晶化の進行に伴い基板101側に薄膜多結晶シリコン102が形成されるとともに、表面側にはアルミニウム104が析出し、積層体100が形成された(図2:工程S3)。

【0046】成膜後、スパッタ装置から積層体100を取り出し、全ての表面析出アルミニウム104が除去されるまでエッチングを行い、薄膜多結晶シリコン102を積層体100の表面に露出させた。エッチングは実施例1と同様の方法で行った。これにより析出アルミニウム104が存在しない積層体100、すなわち基板101上に薄膜多結晶シリコン102のみが存在する積層体100が得られた(図2:工程S4～S5)。

【0047】図10にターゲット208中のアルミニウム混合比と薄膜多結晶シリコン膜102のラマン比の相関を示す。また、薄膜多結晶シリコン膜102のシリコン粒径は約500nmであった。

【0048】このように本実施例によれば、低い温度域でシリコンを結晶化させることが可能となり、結晶性が高く大粒径の薄膜多結晶シリコンを低コストで得ることができた。

【0049】また、本実施例ではスパッタ法によりAl-Si成膜中に同時に基板加熱処理を行ったが、成膜後に加熱処理を行っても同様の結果が得られた。

【0050】(実施例3; プラズマCVD法) 図4及び図2を参照しながら実施例3について説明する。

【0051】本実施例ではプラズマCVD法による成膜中にAl-Si混合膜を同時に加熱処理した例を示す。基板101を基板ホルダ305により保持し、基板加熱用のヒータ306に接触するように設置し、高周波プラズマCVD装置のチャンバ内を 5×10^{-7} Torr程度まで排気した。成膜用の原料ガスとしてシラン(SiH_4)、水素(H_2)、塩化アルミニウム(AlCl_3)を用いた。シラン、水素、塩化アルミニウムの流量はマスフローコントローラ(図示せず)を介してそれぞれ、7 sccm、300 sccm、10 sccmに制御して供給した。本実施例では、水素に対するシランの流量比が1.2%、塩化アルミニウムに対するシランの流量が70%となる。また、成膜槽内の圧力は0.5 Torrに保持した。

【0052】電極308にコンデンサ309を通して高周波電源310から高周波電力を供給し基板301を設置したヒータ兼接地電極306と高周波電極308との間に放電プラズマ307を発生させる。プラズマ307が生成されることにより原料ガスが分解され、活性種(ラジカル)が生成され、このラジカルが基板101の表面に到達して付着することによりAl-Si混合膜が形成された。同時にヒータ電極306により基板101を375℃に加熱した。この加熱処理によりAl-Si混合膜中のアルミニウムとシリコンとが反応し、シリコンの結晶化が進行した。シリコンの結晶化の進行に伴い基板101側に薄膜多結晶シリコン102が形成されるとともに、

表面側にはアルミニウム104が析出した(図2:工程S1～S3)。これにより積層体100が形成された。

【0053】成膜後、プラズマCVD装置から積層体100を取り出し、これをエッチング装置に搬入した。エッチングは実施例1の例と同様に行った。これにより析出アルミニウム104が存在しない積層体100、すなわち基板101上に薄膜多結晶シリコン102のみが存在する積層体100が得られる(図2:工程S4～S5)。

【0054】本実施例の結果、薄膜多結晶シリコン膜102のラマン比は60を示した。また、薄膜多結晶シリコン膜102中のシリコン粒径は約500nmであった。

【0055】本実施例によれば、薄膜多結晶シリコンの製造において、アルミニウムを含んだガスソースとシリコンを含んだガスソースを同時に供給して高周波プラズマCVD法でアルミニウム-シリコン混合膜を成膜すると同時に、加熱処理することにより、シリコンを結晶化させることが可能となり、低温で安価に結晶性が高く大粒径の薄膜多結晶シリコンを得ることができた。

【0056】(実施例4; シリコン系光電変換素子の製造) 次に、図5を参照しながら薄膜多結晶シリコンを有するシリコン系光電変換素子の製造について説明する。

【0057】上記の実施例1～3の方法で作製した薄膜多結晶シリコンは、アルミニウムが $10^{18} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 混入レドープング不純物として作用するために、p型の半導体特性を示す。この薄膜多結晶シリコンは、光電変換素子ではp層としてあるいは下地の結晶核層として用いることができる。結晶性が高く大粒径の薄膜多結晶シリコンを多結晶シリコン形成のための結晶核層として用いることで、その上に成膜されるシリコンの粒径の増大や結晶品質向上に寄与させることができる。

【0058】本実施例では下地の結晶核層として用いる場合について説明する。ガラス基板401上に透明導電膜402を熱CVD法により成膜する。透明電極膜402には SnO_2 (酸化錫)、 ZnO (酸化亜鉛)、ITO(インジウム錫酸化膜)等を用いる。透明電極膜402を成膜したガラス基板401の透明電極膜402側に上記実施例1～3のうちのいずれかの手法で薄膜多結晶シリコン403を成膜する。ここで、熱処理により表面に析出してくるアルミニウムをエッチングにより除去した。また、薄膜多結晶シリコン403の膜厚としては10nm以上1000nm以下のものを用いた。さらに、体積結晶化率が70%以上のものを用いた。

【0059】次いで、薄膜多結晶シリコン403上に、薄膜多結晶シリコン403と同じ導電型を持つ薄膜多結晶シリコンp層404をプラズマCVD法により成膜した。原料ガスはシラン、水素を用いドーピングガスとしてジボラン(B_2H_6)等を用いた。プラズマは容量結合型高周波プラズマ法を用いた。

【0060】このように結晶性の高い薄膜多結晶シリコン403上に成膜することにより、下地となった薄膜多結晶シリコン膜102の高い結晶性を引き継ぎ、結晶品質のよい多結晶シリコンp層404を得ることができた。ここでのドーピングガスの濃度は作製される多結晶シリコンp層404のドーピング不純物濃度が薄膜多結晶シリコン403に含まれるドーピング不純物濃度よりも少なくすることによりBack-Surface-Field (BSF) 効果を得ることができ光電変換素子の光電変換効率の向上に寄与することができると考えられる。

【0061】さらにプラズマCVD法で原料ガスにシランおよび水素を用いて多結晶シリコンi層405を、その後同様に原料ガスとしてシラン、水素、ドーピングガスとしてホスフィン(PH₃)等を用い、多結晶シリコンn層406を成膜した。多結晶シリコンi層、多結晶シリコンn層でも同様に成膜する下地に結晶性が高く大粒径の多結晶シリコンを用いているために、結晶性が高く大粒径かつ結晶品質の高いシリコン発電層を得ることが可能であったさらに多結晶シリコンn層406の上に透明導電膜407を成膜し、電力の取り出し電極として金属電極膜408として例えばアルミニウム膜を成膜して光電変換素子を作成した。多結晶シリコンi層405の膜厚は0.5μm〜8μm程度が良いが、本実施例では8μmとした。多結晶シリコンn層406の膜厚は0.01μm〜0.5μm程度が良いが、本実施例では0.03μmとした。

【0062】その結果、薄膜多結晶シリコン膜102を用いずに作成した光電子変換素子に対して、約1.5倍の変換効率を持つ光電変換素子を作成することができた。この様にして作製された光電変換素子は、シリコンの結晶粒径が大きく膜中の欠陥を少なくすることが可能となり、シリコン結晶粒の界面でのキャリア再結合を抑制し、キャリアの拡散長が大幅に長くなるため、光電変換効率を向上させることができたと考えられる。

【0063】このように、本実施例によれば薄膜多結晶シリコンの上に順に多結晶シリコンp層、多結晶シリコンi層、多結晶シリコンn層、透明導電膜、金属電極膜を成膜することにより、結晶性が高く大粒径のシリコン発電膜を得ることができ、高光電反感効率の光電変換素子を作製することができた。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、大面積基板に対して膜厚均一性に優れた成膜が可能であり、高結晶化率で大粒径のシリコン結晶を有する薄膜多結晶シリコンを得ることができる。本発明の薄膜多結晶シリコンを有する光電変換素子は、光電変換特性に優れているとともに、低コストで製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は本発明の薄膜多結晶シリコンの製造方

法(単一蒸発源の真空蒸着法)に用いた装置を模式的に示す概略構成図、(b)は本発明の薄膜多結晶シリコンの製造方法(複数蒸発源の真空蒸着法)に用いた他の装置を模式的に示す概略構成図。

【図2】本発明の薄膜多結晶シリコンの製造方法を示す工程図。

【図3】(a)は本発明の薄膜多結晶シリコンの製造方法(単一ターゲットのスパッタ法)に用いた装置を模式的に示す概略構成図、(b)は本発明の薄膜多結晶シリコンの製造方法(複数ターゲットのスパッタ法)に用いた他の装置を模式的に示す概略構成図。

【図4】本発明の薄膜多結晶シリコンの製造方法に用いる化学蒸着装置を模式的に示す概略構成図。

【図5】本発明の薄膜多結晶シリコンを有する光電変換素子を示す断面図。

【図6】実施例1による薄膜多結晶シリコン膜のA1混合比とラマン比の相関図。

【図7】実施例1による薄膜多結晶シリコン膜の加熱温度とラマン比の相関図。

【図8】実施例1による薄膜多結晶シリコン膜の加熱時間とラマン比の相関図。

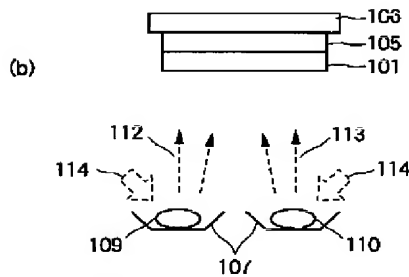
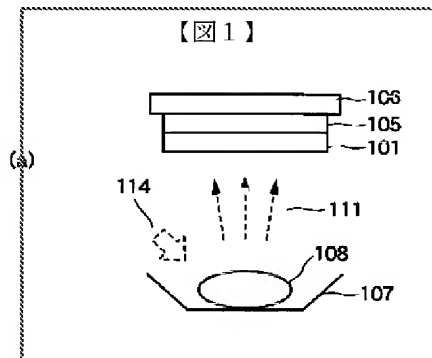
【図9】実施例2による薄膜多結晶シリコン膜のターゲット中のA1混合比とラマン比の相関図。

【符号の説明】

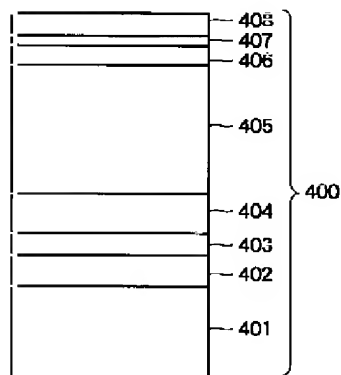
- 101…基板、
- 102…薄膜多結晶シリコン、
- 103…A1-Si混合膜、
- 104…表面析出アルミニウム、
- 105, 205, 305…基板ホルダ、
- 106…ヒータ、
- 107…ハース、
- 108…A1/Si混合蒸着材料、
- 109…A1蒸着材料、
- 110…Si蒸着材料、
- 111…A1/Si混合蒸気、
- 112…A1蒸気、
- 113…Si蒸気、
- 114…電子ビーム、
- 115, 214…加熱ヒータ、
- 121…サセプタ、
- 122…シャワー電極、
- 123…プラズマ、
- 206…ホットプレート、
- 207…アルゴンプラズマ、
- 208…A1/Si混合ターゲット、
- 209…A1ターゲット、
- 210…Siターゲット、
- 211…高周波電極、
- 212…コンデンサ、
- 213…高周波電源、

306…基板ヒータ（接地電極）、
307…プラズマ、
308…高周波電極、
309…コンデンサ、
310…高周波電源、
311…加熱ヒータ、
401…ガラス基板、

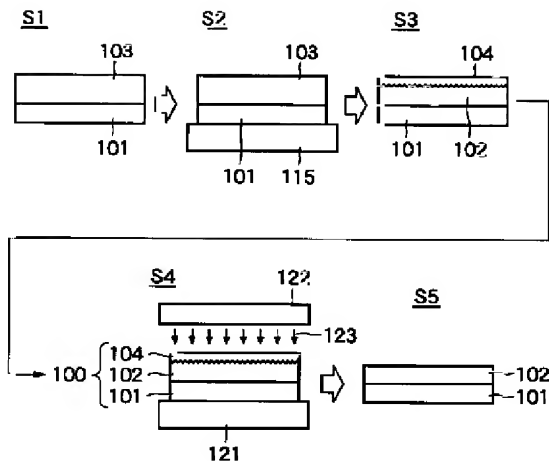
402…透明電極膜、
403…薄膜多結晶シリコン、
404…多結晶シリコンp層、
405…多結晶シリコンi層、
406…多結晶シリコンn層、
407…透明電極膜、
408…金属電極膜。



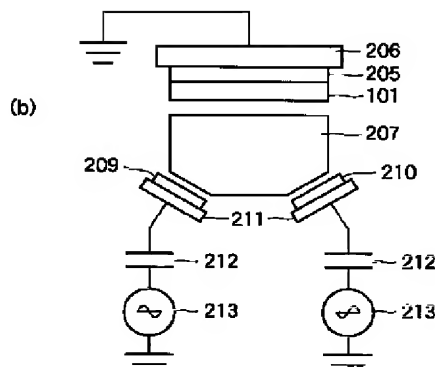
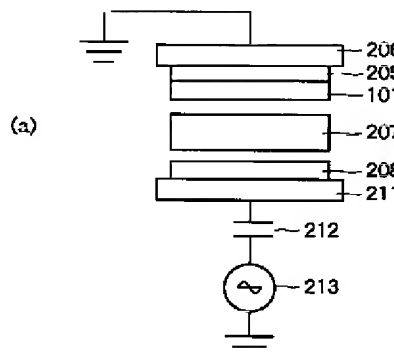
【図5】



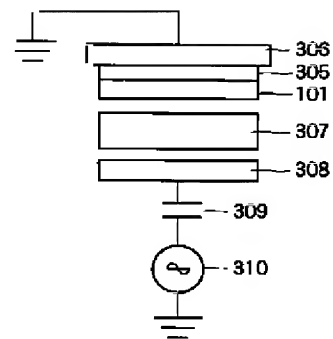
【図2】



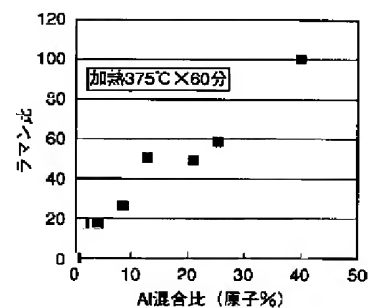
【図3】



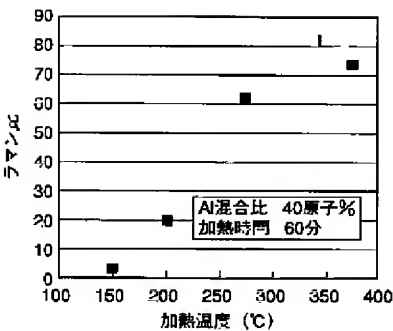
【図4】



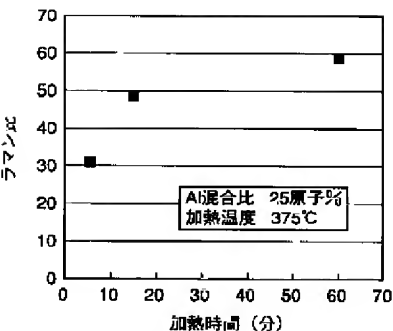
【図6】



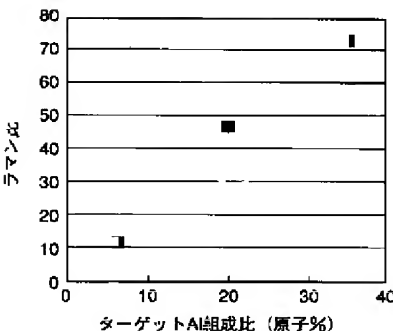
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
H O 1 L 21/205		H O 1 L 21/205	5 F 1 0 3
31/04		31/04	X
(72)発明者 堀江 哲弘		F ターム(参考)	4K029 AA09 BA23 BA35 BB02 BD00
神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1			CA01 CA05 DC04 EA01 EA08
三菱重工業株式会社基盤技術研究所内			GA00
			4K030 AA03 AA06 AA17 BA02 BA29
			BB13 DA08 FA03 HA03 HA04
			JA01 JA10 LA16
			5F045 AA03 AA04 AA08 AA10 AA11
			AA18 AA19 AB03 AB30 AC01
			AC03 AC08 AC09 AE15 AE17
			AE19 AE21 AE23 AF01 AF07
			AF10 BB02 BB07 BB08 BB12
			CA13 DQ08 EE12 EH09 EH11
			EH13 EK02 EK05 EK20 HA12
			HA16
			5F051 AA03 AA16 CB12 CB21 CB24
			CB29 DA04
			5F052 AA17 CA04 CA07 DA08 DB03
			DB08 DB10 JA08 JA09
			5F103 AA01 AA02 AA08 AA10 BB05
			BB09 BB22 DD16 DD28 HH03
			HH04 HH05 LL04 PP03 PP06
			RR03 RR08